

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1062307A



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 91110843.2

〔51〕 Int.Cl⁵

B01J 27/08

〔43〕 公开日 1992年7月1日

〔22〕申请日 91.9.26

〔30〕优先权

〔32〕90.9.26 〔33〕US 〔31〕07 / 588,448

〔32〕91.5.7 〔33〕US 〔31〕07 / 697,318

〔32〕91.5.7 〔33〕US 〔31〕07 / 697,320

〔71〕申请人 催化剂股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

〔72〕发明人 库伯·迈克尔·D 金·戴维·L

桑德桑·威廉·A

〔74〕专利代理机构 上海专利事务所

代理人 张恒康

B01J 21/02 B01J 23/00

C07C 2/58

说明书页数: 23 附图页数: 3

〔54〕发明名称 路易斯酸促进的转变氧化铝催化剂和
使用这些催化剂异链烷烃烷基化工艺

〔57〕摘要

本发明包括 a) 一种催化系统, b) 包括用路易斯酸(最好是 BF_3) 促进的转变氧化铝系统成分和 c) 异链烷烃同烯烃的烷基化催化工艺。通过将转变氧化铝同路易斯酸在相对低的温度或这些温度下接触来制备催化剂成分, 在这时该成分的核磁共振谱上有特征峰出现。催化系统包括该成分和另加量的游离路易斯酸。使用催化剂成分和它的催化系统来完成烯烃/异链烷烃的烷基化工艺。

<07>

(BJ)第1456号

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

- 1、一种包括转变氧化铝的催化剂成分，将其在低于150°C的处理温度下同路易氏酸接触以制备含路易氏酸的催化剂成分。
- 2、如权利要求1的催化剂成分，其中转变铝可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝， θ -氧化铝， χ -氧化铝， ρ -氧化铝和它们混合物中选择。
- 3、如权利要求2的催化剂成分，其中转变铝可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝，和它们的混合物中选择。
- 4、如权利要求1的催化剂成分，其中处理温度低于100°C。
- 5、如权利要求4的催化剂成分，其中处理温度低于30°C。
- 6、如权利要求1的催化剂成分，其中路易氏酸可以从 BF_3 ， BCl_3 ， BBr_3 ， BI_3 ， SbF_3 ， AlCl_3 ， AlBr_3 ， TiBr_3 ， TiCl_4 ， TiCl_3 ， ZrCl_4 ， PF_5 ， FeCl_3 ， FeBr_3 中选择。
- 7、如权利要求1的催化剂成分，其中路易氏酸可以从 SbF_5 ， AlCl_3 和 BF_3 中选择。
- 8、如权利要求7的催化剂成分，其中路易氏酸是 BF_3 。
- 9、如权利要求2的催化剂成分，其中路易氏酸从 SbF_5 ， AlCl_3 和 BF_3 中选择。
- 10、如权利要求9的催化剂成分，其中路易氏酸是 BF_3 。
- 11、如权利要求3的催化剂成分，其中路易氏酸可从 SbF_5 ， AlCl_3 ， BF_3 中选择。
- 12、如权利要求11的催化剂成分，其中路易氏酸是 BF_3 。
- 13、如权利要求4的催化剂成分，其中路易氏酸可从 SbF_5 ， AlCl_3 和 BF_3 选择。
- 14、如权利要求13的催化剂成分，其中路易氏酸是 BF_3 。

- 15、如权利要求5的催化剂成分，其中路易氏酸可以从 SbF_5 ， AlCl_3 ，和 BF_3 中选择。
- 16、如权利要求15的催化剂成分，其中路易氏酸是 BF_3 。
- 17、如权利要求1的催化剂成分，实际上不含除氧化铝和半金属硼之外的催化量的其它金属或半金属。
- 18、一种包括转变氧化铝的催化剂成分，将氧化铝在低于 150°C 的处理温度下同含硼的路易氏酸接触以制备含硼路易氏酸的催化剂成分。
- 19、如权利要求18的催化剂成分，其中转变氧化铝可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝， θ -氧化铝， χ -氧化铝， ρ -氧化铝和它们的混合物中选择。
- 20、如权利要求19的催化剂成分，其中转变氧化铝可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝和它们的混合物中选择。
- 21、如权利要求18的催化剂成分，其中处理温度低于 100°C 。
- 22、如权利要求21的催化剂成分，其中处理温度低于 30°C 。
- 23、如权利要求18的催化剂成分，其中含硼路易氏酸可以从 BF_3 ， Bcl_3 ， BBr_3 和 BI_3 中选择。
- 24、如权利要求23的催化剂成分，其中含硼路易氏酸是 BF_3 。
- 25、如权利要求18—24的催化剂成分，其中 ^{11}B -MAS-NMR显示了三棱硼：四方形硼之比为0.0~0.5。
- 26、一种包括可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝， θ -氧化铝， χ -氧化铝， ρ -氧化铝和它们混合物中选择的转变氧化铝催化剂成分，

将它们同含硼的路易氏酸接触，以生产含0.5~30%重量的含硼路易氏酸的催化剂成分，并且催化剂成分的¹¹B—MAS—NMR表示为四方形硼。

27、如权利要求26的催化剂成分，其中转变铝可以从 γ —氧化铝， η —氧化铝和它们的混合物中选择。

28、如权利要求26的催化剂成分，其中含硼路易氏酸可从 BF_3 ， Bcl_3 ， BBr_3 和 BI_3 中选择。

29、如权利要求28的催化剂成分，其中含硼路易氏酸是 BF_3 。

30、如权利要求26—29中的任何一丁催化剂成分，其中¹¹B—MAS—NMR显示三棱形硼：四方形硼之比为0.0~0.5。

31、一个烷烃化催化系统包括：

a、一个转变氧化铝的氧化铝烷烃化催化剂成分在无水条件下同路易氏酸接触以生产含路易氏酸的烷烃化催化剂，并且

b、一定量的游离路易氏酸以保持氧化铝烷基化催化剂成分中的路易氏酸浓度。

32、如权利要求31的催化剂系统，其中转变氧化铝可以从 γ —氧化铝， η —氧化铝， θ —氧化铝， χ —氧化铝， ρ —氧化铝和它们的混合物中选择。

33、如权利要求32的催化剂，其中转变氧化铝可以从 γ —氧化铝， η —氧化铝和混合物中选择。

34、如权利要求31的催化剂，其中路易氏酸可以从 BF_3 ， Bcl_3 ， BBr_3 ， BI_3 ， SbF_5 ， Alcl_3 ， AlBr_3 ， TiBr_4 ， TiCl_4 ， TiCl_5 ， Zrcl_4 ， PF_5 ， FeCl_3 和 FeBr_3 中选择。

35、如权利要求31的催化剂系统，其中路易氏酸可以从 SbF_5 和 AlCl_3 。

和 BF_3 中选择。

36、如权利要求35的催化剂系统，其中路易氏酸是 BF_3 。

37、如权利要求32的催化剂系统，其中路易氏酸可以从 SbF_5 、 AlCl_3 和 BF_3 中选择。

38、如权利要求37的催化剂系统，其中路易氏酸是 BF_3 。

39、如权利要求33的催化剂系统，其中路易氏酸可以从 SbF_5 、 AlCl_3 和 BF_3 中选择。

40、如权利要求39的催化剂系统，其中路易氏酸是 BF_3 。

41、如权利要求34的催化剂系统，除含氧化铝和半金属硼之外，不含任何催化量的金属或半金属。

42、如权利要求36的催化剂系统，还包括异丁烷和丁烯。

43、一种烷烃化工艺包括下列步骤：

a 将异链烷烃和烯烃混合物同一种酸性烷烃化催化剂，在烷烃化条件下接触以生产烷烃物流，催化系统包括a) 在无水状态下同路易氏酸接触的转移氧化铝和b) 一定量的游离路易氏酸，和

b 从以烷烃化催化剂为基础的酸性氧化铝中分离烷烃物流。

44、如权利要求43的方法，其中转变氧化铝可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝， θ -氧化铝， χ -氧化铝， ρ -氧化铝和它们的混合物中选择。

45、如权利要求44的方法，其中转变氧化铝可以从 γ -氧化铝， η -氧化铝和它们的混合物中选择。

46、如权利要求43的方法，其中路易氏酸可以从 BF_3 ， BCl_3 ， BBr_3 ， BI ， SbF_5 ， AlCl_3 ， AlBr_3 ， TiBr_4 ， TiCl_4 ， TiCl_3 ， ZrCl_4 ， PF_5 ， FeCl_3 和

FeBr₃中选择。

47、如权利要求43的方法，其中路易氏酸可以从SbF₅, AlCl₃和BF₃中选择。

48、如权利要求47的方法，其中路易氏酸是BF₃。

49、如权利要求47的方法，其中路易氏酸可以从SbF₅, AlCl₃和BF₃中选择。

50、如权利要求49的方法，其中路易氏酸是BF₃。

51、如权利要求45的方法，其中路易氏酸可以从SbF₅, AlCl₃和BF₃中选择。

52、如权利要求51的催化系统，其中路易氏酸是BF₃。

53、如权利要求46的方法，其中氧化铝基质的烷烃化催化剂除含铝或硼之外不含任何量的金属或半金属。

54、如权利要求43的方法，其中烷烃化条件包括温度在-30°C ~ 50°C范围内。

55、如权利要求43的方法，其中混合物包括2-丁烯和异烯烃。

56、如权利要求43的方法，其中接触步骤实际上在异丁烯存在情况下进行。

57、如权利要求43的方法，其中异链烷烃包括异丁烷。

58、如权利要求55的方法，其中异链烷烃包括异丁烷。

59、如权利要求56的方法，其中异链烷烃包括异丁烷。

60、如权利要求43的方法，其中烷烃化条件包括WHSV在0.5 ~ 30.0之间。

61、如权利要求43的方法，其中C₄-C₁₀异链烷烃与C₃~C₆烯烃之比在0 ~ 50之间。

62、如权利要求43的方法，包括烷烃构料同其它烃混合步骤，以生产汽油混合物成分或汽油。

路易斯酸促进的转变氧化铝催化剂和使用这些
催化剂异链烷烃烷基化工艺

本申请是美国专利申请07/697, 318(申请日1991.5.7)的部分继续, 而后者又是美国专利申请07/588, 448, (申请日1990.12.26)的部分继续, 并且也是美国专利申请07/097, 320(申请日1991.5.7)的部分继续, 上述文献在此通过参考引入。

本发明包括: a) 一种催化系统, b) 一种包括用路易斯酸(较好的是 BF_3)促进的转变氧化铝的成份, c) 一种用于烷基化异链烷烃同烯烃的催化工艺。通过将转变氧化铝同路易斯酸在较低温度下接触来制备催化剂成分。催化系统包括该种成分和附加量的游离路易斯酸。工艺包括使用催化成分和类似于它的催化剂系统来进行烯烃/异链烷烃烷基化。

使用强酸烷基化工艺(在此酸是氢氟酸或硫酸)来制备供发动机燃料使用的高辛烷混合成分的方法是已知的, 在此烷基化反应是将烷基基团加入到有机分子上, 最好是芳族或烯烃分子中。对于制备汽油混合材料而言, 反应是在异链烷烃和烯烃间进行。从二次大战以来, 由于高压压缩比或增压式飞机发动机的安全要求, 需要高辛烷汽油, 因而烷基化工艺就得到很大的应用。早期的烷基化作用单元是和流体催化裂解单元连用的, 以得到平均较高末端的裂解单元。付产品; 裂解单元是异链烷烃和烯烃。对于汽油烷基取代单元

而言，流体化催化裂介单元一直是主要的原料来源。不管强酸烷基化技术是否已成熟，用氢氟酸和硫酸技术存在下列问题：酸的浪费，在使用或贮芷期间，酸的非故意乳化，实际上酸催化系统的腐蚀和其它环境污染。

实施烷基化工艺已成为长期目标，虽然采用很少或没有腐蚀成分，但商业上可行的工艺尚未寻到。

已有公开出版物公开了一些用于不同烃原料烷基化作用的系统。

在1950年中期，American Oil Company在包括 C_2-C_{12} (较好的是 C_2 或 C_3) 烯烃和 C_4-C_8 异链烷烃的烷烃化工艺上获得了一系列专利，使用的催化剂是用 BF_3 处理过的固体和也包括游离 BF_3 的催化系统（也使用在烷基化工艺中），这些专利在下面摘要列出：

专利号	发明者	BF_3 -处理过催化剂* (具有游离 BF_3)
2. 804. 491	May等人	SiO_2 -稳定的 Al_2O_3 (10%~60%重量 BF_3)
2. 824. 146	Kelly等人	无水焦磷酸金属盐
2. 824. 150	Knight等人	无水硫酸金属盐
2. 824. 151	Kelly等人	无水锡酸金属盐
2. 824. 152	knight等人	无水硅酸金属盐
2824. 153	Kelly等人	无水正磷酸金属盐
2824. 154	Knight等人	无水三聚磷酸金属盐
2824155	Knight等人	无水焦砷酸金属盐
2824156	Kelly等人	无水砷酸Co或Mg盐
2824157	Knight等人	无水溴酸Co, Al或Ni盐
2824158	Kelly等人	无水焦锡酸金属盐

2824159	Kelly等人	无水钼酸Co或Fe盐
2824160	Knight等人	无水钨酸Al, Co或Ni盐
2. 824161	Knight等人	无水硼钨酸或Ni或Cd 盐
2. 824162	Knight等人	无水磷钼酸
2. 945907	Knight等人	固体凝胶氧化铝 (5%~100%重量的氟硼酸Zn或Cu盐, 最好是单一水合物)

*可以载在 Al_2O_3

在现有技术中, 没有用 BF_3 处理过的纯氧化铝烷基化烯烃和异链烷烃的工艺描述。

一些相关的其它催化剂也能用于低聚烯烃, 美国专利2. 748. 090 (Watkins) 建议使用由VIII族金属 (最好是镍) 磷酸 (较好的是含五氧化三磷) 所有这些载在氧化铝吸附剂上, 并且用 BF_3 处理过的催化剂。建议在芳族化合物的烷基化上使用。

美国专利2. 976. 338 (Thomas) 建议了一种聚合催化剂, 包括在一种吸附剂 (例如活性碳) 上任意配位的 BF_3 或 H_3PO_4 或一种含氟化钾酸的分子筛。

对于烷基化芳族化合物, 其它参考建议使用含氧化铝的催化剂。美国专利3. 068. 301 (Hervert等人) 建议使用“烯烃一反应化合物”作为烷基化芳族化合物的催化剂。这种催化剂是固体的, 含高达10% SiO_2 的硅稳定的氧化铝, 并且用100%重量的 BF_3 改性, 但是在所有的参考建议中无论对工艺还是所用材料均未作出描述。

其它的用 BF_3 处理过的氧化铝也是已知的。例如, 美国专利3. 114. 785 (Hervert等人) 建议使用用 BF_3 改性的、实际上是无水的氧化铝来使1-丁烯的双键缩短以生产2-丁烯。较好的氧化铝实际

上是无水的 γ -氧化铝, η -氧化铝, 或 θ -氧化铝。取决于氧化铝的类型和处理温度, 用高达大约19%重量数氟吸收或配合不同种的氧化铝。在升温条件下, 用 BF_3 处理氧化铝, 但 Hervert 等人未建议在烷基化反应中使用这类催化剂。

在美国专利 4,407,731 (Imal) 中, 使用高表面积金属氧化物, 例如氧化铝 (特别是 γ -氧化铝, η -氧化铝, θ -氧化铝, 硅, 或硅-铝) 作为 BF_3 基质或载体。用 BF_3 处理的金属氧化物一般用于低聚反应和烷基化反应。在用 BF_3 处理时, 按较复杂方式处理金属氧化物。第一步包括用一种酸溶液和碱溶液处理金属氧化物。载体用一种液状分解盐例如硝酸铵洗涤, 载体用去离子水洗直至洗涤水在滤液中显示无碱金属或碱土金属阳离子。载体干燥和煅烧, 然后将 BF_3 引入到处理过的金属氧化物载体上, 实施例公开了在较高温度, 如 300°C 或 500°C 导入 BF_3 。

类似地, 美国专利 4,427,791 (Miale 等人) 建议通过将材料同氟化铵或氟化硼接触, 同用液体过氧化铵或盐溶液处理过的无机氧化物接触, 并且烧结得到的材料来提高无机氧化物材料 (例如氧化铝或 gallia) 的酸催化活性。以这种方式处理的无机氧化物能显著提高 Brönsted 活度, 因此, 改善了酸活性, 使之有利于催化一些反应 (例如不同烃化合物的烷基化和异构化反应)。但这些处理过的无机氧化物常作不同种沸石材料的配合或载体, 并且最常使用在酸催化有机化合物转变工艺中。

一些苏联专利公开了将 Al_2O_3 催化剂用于烷基化反应中。使用这些催化剂 (具有 3~5ppm 水和周期性添加 BF_3) 的苯烷基化反应公开在 Yanwbov, Kh, M 等人 Azerb. Khim. Zh 1984 (5) P58. Similarly,

Kozorezov Yu 和 Levitskli, E. A. Zh, Print Khlm, (Ieningrad) 1984 57(12), P2681中, 在此使用的氧化铝在相对高的温度下加热, 并于100°C用BF₃改性, 在此没指出使用过量BF₃。在Nettekhimiya, 1977, 17(3), P396, 1979, 19(3) P385 中建议使用Al₂O₃/BF₃ 催化剂来进行异丁烷反应, 烯烃是乙烯。但这里没有指出在反应期间保持过量的BF₃。氧化铝的晶体结构亦未描述。

美国专利4,918,255(chou等人)公开了使用"包括一种路易斯酸和大孔径沸石和/或非沸石无机氧化物"的络合物来进行异链烷烃和烯烃的烷基化反应工艺。该工艺需要供应异构化的烯烃, 以降低 α -烯烃的量, 并且进一步建议加入水到烷基化工艺中以改善工艺的操作。使用无机氧化物(特别是SiO₂)来制备较好的RON产品在表6~94中列出。

同样, PCT公开申请W090/00533和90/00534(以上述提及的美国专利(chou 等人)的部分为基础)建议使用如chou 等人相同的工艺, W090/00534工艺使用用三氟化硼处理过的无机氧化物, 包括"氧化铝, 硅, 硼, 氧化磷, 氧化钛, 氧化锌, 铬, 氧化锆, 锰, 氧化钙, 硅-铝-锆氧化物, 铝-硼氧化物, 硅-锆氧化物, 和不同纯度状态的无机氧化物, 如铝土矿, 陶土, 硅涤土。值得一提的是, 上面任意一个均是"择优的无机氧化物是非晶形二氧化硅和氧化铝"。实施例显示了使用非晶形硅(和BF₃)进行RON不超过94的烷基化反应。

但上述描述没有公开在低温状态下用路易斯酸促进晶型转变氧化铝, 也没公开由于经过这种处理在NMR谱上的任何效果, 更没公开这些在异链烷烃/烯烃烷基化反应上的应用。进一步的没有公开使

用这些处理过的氧化铝以烷基化异链烷烃和烯烃的任何优点。

图1A—1D是在温度范围内用 BF_3 处理过的转变氧化物的质谱(NMR)曲线图。

图2是三维图，表示辛烷对本发明工艺的适应性与烯烃喂入料成份的函数关系。

本发明是一系列的催化剂成分，包括在低温下，同一种或多种路易斯酸(最好是 BF_3)处理过的一种或多种转变型氧化铝，使少量成分显示特定的NMR谱。一种催化系统包括具有过量路易斯酸，和使用该催化剂系统的烯烃/异链烷烃烷基化工艺。

使用的催化剂系统，即催化剂成分同过量路易斯酸连同，在反应温度从 -30°C 至 40°C 变化时，从异丁烷和丁烯来生产高辛烷，由于它能在高空间速率条件下操作，因此在低操作成本下能获得催化剂高活性。

本发明是：

- A) 包括用路易氏酸处理过的转变氧化铝的催化剂成分，
- B) 包括同至少较少量的游离路易氏酸结合在一起的催化剂成分的催化剂系统，和
- C) 使用该催化剂系统从烯烃和异链烷烃生产支链化链烷烃产品的烷基化工艺。

本发明的催化剂成分包括或包含主要量的转变氧化铝(较好的是 η 或 γ -氧化铝)，其用路易氏酸较好的是 BF_3 处理过。催化剂成分是酸性的，并且实际上不含金属(当然，含有铝和半金属硼)，催化剂量能氢化供给液中的烃，除非这些金属以痕量存在于路易氏酸或氧化铝中。

氧化铝在自然界中存在丰富，在铝土矿中通常以氧化物形式使用，并同其它氧化杂质例如 TiO_2 ， Fe_2O_3 和 SiO_2 结合在一起。通常使用Bayer工艺来生产相应纯的含少量 Na_2O 的 Al_2O_3 ，可以使用Bayer工艺来生产一系列的氧化铝：

材料	常规名称	% H_2O	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CAS指数
α -三水合物	水铝氧/三水铝矿	35	3.0	14762-493
β -三水合物	三羟铝石	35	3.0	20257-20-9 或12252-72-1
β -三水合物	nordstrandite	35	3.0	13840-05-6
α -一水合物	勃姆石	15	1.0	1318-23-6
水合物	假勃姆石	26	2.0	—

通过加热处理氢氧化铝来生产活化的或转变氧化铝，例如，加热已知的氢氧化铝如勃姆石以制成连续的转变相氧化铝： γ ， δ ， θ 和 α （见Wefers等人"Oxides and Hydroxides of Alumina", Technical Paper No 19, Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA, 1972, P1-51）

转变氧化铝（和它的晶体形式）包括

γ	四方形
δ	正交(晶)系/四方形
η	立方形
θ	单晶
χ	立方晶系/六方晶系
κ	六方晶系
λ	正交晶系

在许多化学方法中使用活化的氧化铝和氢氧化铝作为催化剂和吸附剂。

在本方法中,使用的适宜氧化铝包括上面提及的转变氧化铝: γ , δ , η , σ , χ , κ 或 λ , 较好的是 γ 和 η 氧化铝, 也可使用二者的混合物。

由于生产纯的单相转变氧化铝是困难的, 可接受多种氧化铝的混合物作为在催化剂中存在的主要氧化铝, 例如, η -氧化铝, γ -氧化铝经常共存在得到产品中, 的确, χ -射线分析很难确定二相之间的差别。氢氧化铝(勃姆石, 三水铝矿等)在占优势的转变相产品中以转多的量存在, 并且基本上不影响所需的烷基化反应。

氧化铝可以制成任何需要的形式例如: 小球状颗粒状, 珠状, 球面状, 粉末状或其它形状以使其容易地在固定床, 移动床, 淤浆或流体床反应器中使用。

本发明的催化剂成分含有一种或多种路易氏酸, 并与上述的氧化铝连用。路易氏酸是一种这样的分子, 通过从第二个分子或离子接受二个电子形成络合物, 它能变成其它分子或离子。典型的强路易氏酸包括卤化硼, 例如 BF_3 , BCl_3 , BBr_3 和 BI_3 ; 过氟化锑 (SbF_5), 卤化铝 (AlCl_3 和 AlBr_3), 过氟化磷 (PF_5), 卤化铁 (FeCl_3 和 FeBr_3) 等等。也可使用Weaker路易氏酸例如锡, 铟, 铋, 铊或汞的卤化物。较好的路易氏酸是含硼物质, 如 BF_3 , BCl_3 , BBr_3 和 BI_3 , SbF_5 , AlCl_3 , 最好的是 BF_3 。

路易氏酸同氧化铝基质形成络合物或表面化合物, 例如在氧化铝表面, 已经发现 BF_3 形成的氟硼化铝具有羟基基团, 并且在氧化铝表面具有附加的物理吸附。

在氧化铝表面上路易氏酸的总量在0.5%和40%重量催化剂之间，这取决于二个因素：路易氏酸选择和通过化学吸附或物理吸附可接受的氧化铝表面，在使 BF_3 情况中，我们认为是5~20%重量的氧化铝催化剂成分可归因于 BF_3 产品（如，氟硼化铝或类似化合物的产品）和保留物理吸附 BF_3 。

为了保持路易氏酸在催化剂组合物中令人满意地存在，我们发现需要保持至少一部分量的路易氏酸在邻近的氧化铝表面，最好在反应流体中。该量必须保持路易氏酸浓缩在氧化铝上，在WHSV范围内，必须考虑具体的烷基化反应，已经发现一般至少0.5%路易氏酸（以烃为基础）就能满意地保持路易氏酸在氧化铝表面上。在氧化铝基质上，游离路易氏酸（通过物理吸附或化学吸附路易氏酸接近氧化铝，但不与氧化铝结合）与氧化铝之比在0.05~25g路易氏酸/g Al_2O_3 ，对于 BF_3 ，较好的范围是0.15~20g BF_3 /g Al_2O_3 ，最好的是在0.20~15g BF_3 /g Al_2O_3 范围内，特别好的是在0.10~15g BF_3 /g Al_2O_3 。

催化剂成分可在适当的地方制备，如在一个烷基化反应器中，将气态路易氏酸穿过含转变氧化铝的容器来制备。也可选择，氧化铝先同路易氏酸接触，然后导入至反应器中。

在任何情况下，氧化铝可能在与路易氏酸接触之前干燥或脱水，并且保持无水状态即保持较低的游离水含量。选择经适当处理过的氧化铝，以保持羟基基团（在予处理期间保持铝的温度低于450℃）存在的量为每100Å²的氧化铝表面积有大约4—10个羟基基团。由于羟基化反应，氧化铝可能被完全羟基化，形成了最大量的Al—OH路易氏酸络合物。这可认为是在氧化铝表面上一个元素的活性烷基化催化剂。氧化铝可以部分或全部脱水，但催化剂仍是有效的。

在氧化铝中，游离水(与水不同的是，这种水可以是氧化铝表面上的羟基基团)可以以限量存在，在氧化铝中，游离水含量可以在0.0~10%重量，但较好的是在0.0~5.0%范围内。如果路易斯酸选择 BF_3 ，氧化铝的游离水含量可以是0.0~4.0%重量，较好的是1.0~3.5%，最好2.5~3.5%。在实际烷基化反应中，水量太高不仅影响催化度，而且使催化剂失活，并且形成化合物。例如 BF_3 水合物，产生腐蚀这是不希望的。

可考虑的接触温度在 $-25^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 之间，较好的是 $-25 \sim 100^\circ\text{C}$ 。最好的温度在 $-30^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 之间。加入到氧化铝中的液体路易斯酸的分压不是特定的，重要的是将有效量的路易斯酸加入到氧化铝上。已经发现在上面提及的温度下用 BF_3 处理氧化铝得到的含 BF_3 的氧化铝- BF_3 络合物能有效地用于烷基化反应。氧化铝含0.5%~30%重量的 BF_3 。在较低温度时在得到的催化剂络合物中，我们观察固态硼核磁(^{11}B -NMR)分析催化剂成分，以对四方形硼提供评价(相对硼酸吸收峰在大约 -21.27PPM 处)。在温度 150°C 和更高时处理氧化铝不能显示出这种吸收，但证明了硼是对称三面形。可接受的活性催化剂是这样的，即三面体硼和四面体硼(用 ^{11}B -NMR质谱计算)之比为0~0.5。二者比例越低，在烷基化反应中催化越有效，较好的是0.0~0.25，最好是0.0~0.1。

当氧化铝基质在它们同路易斯酸 BF_3 接触之前，在温度超过 400°C 加热时，我们观察到红外吸收的区域发生变化。当氧化铝处理在温度低于上述温度时，我们观察到(FTIR)吸收在 1557 和 1510cm^{-1} 。我们认为这些IR吸收谱的不同是和包括在催化反应中关键表面介质的分介有关，但我们不希望建立这种理论。

在用路易氏酸处理之前，氧化铝可以掺入到粘合剂中，粘合剂可以是瓷土(例如高岭土或蒙脱土)或硅基材料(如凝胶或其它胶状沉淀物)，其它粘合材料包括碳和金属氧化物，例如铝、硅、钛、锆、和上述金属氧化物的混合物。粘合剂的组合物没有特定要求，但必须使它们在烷基化反应操作中相互间不发生反应。

较好的将催化剂氧化铝掺入到粘合剂中的方法是：将氧化铝母体(如勃姆石)同粘合剂母体混合，形成所需形状，在特定温度下烧结，该温度能将氧化铝母体转变成适当的转变相并使粘合剂母体将氧化铝粒子结合在一起。烧结温度绝对不超过1150℃，温度低于1000℃是适当的。

本发明的催化剂成分和近似的催化剂组合物尤其适宜在包括同具有烯烃的异链烷烃接触的烷基化工艺使用，催化剂成分同一定量的游离路易氏酸结合在一起使用。

在低温(直至-30℃)以及更高的温度(接近50℃)时，催化系统(本发明的催化剂成分连同游离路易氏酸)在烷基化反应中活化，如果选择的物流含大于1%的异丁烯，由于增加了产生的辛烷，那么就选择低温(-5℃~15℃)，较高的温度倾向于生产大量的聚物料。

本发明使用的压力为常压重大约750psig。在产品物流离开烷基化反应器之后，在较高压力范围内，通过闪蒸以去除多余的反应物。在本方法中所使用的催化剂量取决于根本不同的可变因素，有效的WHSV(供给烯烃重量/小时+催化剂重量)在0.1~120之间，较好的在0.5~30之间。异链烷烃和烯烃的摩尔比为1.0~50.0，较好的是2.0~25.0更好的是3.0~15.0。

导入催化剂的物流主要是有4~10个碳原子，最好是4~6个碳

原子的异链烷烃，由于异丁烷能制备高辛烷烷烃，故是最好的。所希望的烯烃由3~12个，较好的是3~5个碳原子，如丙烯，顺和反-丁烯-2，丁烯-1和戊烯。较好的是烯烃物流含有一点异丁烯。类似地，在制备高辛烷烷烃中，如果物料含一点或没有丁二烯（较好的是小于总烯烃量的0.2%~0.3%），并且少量的异丁烯，如少于以烯烃量为基础的2.5%mol，那么本发明的催化剂和工艺将很好使用。由于得到的烷烃具有较低的辛烷值，因此选择催化烷基化丁烯-1同少量丁烯-1如少于大约10%摩尔一起操作。当然，此起高辛烷，高产量丁烯-1而言，更需要高生产量的操作工艺。将含少量异丁烯的优秀原料用一种方法精制以生产甲基-t-丁基醚(MTBE)。

原料含水量须控制在限定范围内，但量越低越好，含水量应小于200ppmw，最好小于50ppmw，含水量太高倾向于使得到的烷烃的辛烷值降低，并且腐蚀反应器或同路易氏酸反应。

原料应该含少量的氧化物，如醚和醇。氧化物实际上使催化剂系统的失活作用减小。

本烷基化工艺的产品含有高支链烷烃的络合混合物，例如，当使用异丁烷作为烷烃和n-丁烯作为烯烃时，得到2.2.3-；2.2.4-；2.3.3；2.3.4-三甲基戊烷(TMP)的混合物，并伴有少量的其它异构或聚合产物，2.3.4-TMP异构体是上述所列最低辛烷的异构体。计算变化C₅异构体的平均辛烷值(RON加Motor辛烷数[MONT]/2)：

异构体	辛烷 (R+M) /2
2.2.3-	104.8
2.2.4-	100.0
2.3.3-	102.8

在液态，气态，或二者的混合液中进行本工艺，较好的选择液相。

通过直接的描述来公开本发明，下面数个实施例来进一步公开本发明，但这些实施例仅是本发明的一些例子，并不能以任何方式限制本发明的范围。

例 1: 催化试验

本例说明的是就地制备大量的铝基质催化剂，然后用在模型喂入料的烷基化反应中。并被用来评价其催化活性和选择性。

氧化铝样品在150°C干燥一整夜，并且放入有容积为500cc的半间隙反应器中。控制反应器温度在-5°C ~ 40°C之间，对于初始的催化处理，朝含催化剂的反应器内充入惰性气体，并冷却至大约0°C。将大约275cc的异丁烷加入至反应器中，在去除气体之后，分批加入BF₃。在BF₃加入之后降压，同时氧化铝吸收BF₃，或同其反应。另外加入BF₃，直至在反应器中的压力保持不变，BF₃饱和平衡压力约为40psig，BF₃的液相浓度大约是1.5%，在该点上于一特定温度下，氧化铝用所有的BF₃吸附或反应，并且催化剂有最大活性。

在WHSV为3.5，将4/1摩尔比的异丁烷和顺-2-丁烯混合物加到反应容器中，直至烷烃与烯烃之比为25。

然后从反应容器中去除生成的烷烃，并且使用气-液色谱分析。得到的结果列于表1中：

表 1

氧化铝类型	表面积	在烷烃产品中C ₆ %
-------	-----	------------------------

γ	180m ² /gm	95.4
γ	116m ² /gm	82.07
δ	118m ² /gm	94.3
假勃姆石	352m ² /gm	74.2
拜耳石	40m ² /gm	69.1
假勃姆石	250m ² /gm	59.6
勃姆石	150m ² /gm	59.8

从这些初步筛选的数据可清楚知道，在生成的烷烃中，转变(γ 或 δ)氧化铝生成的C₃百分含量明显高于采用其它氧化铝催化剂。结果未显示与特定催化剂的表面积相关。

例2. 催化剂筛选. 本例对异丁烷和丁烯反应生产烷烃，比较 δ -氧化铝(较好的本发明催化剂)同其它与BF₃连用的它酸氧化剂样品性能。

通过拜耳石热处理的控制(从LaRoche Chemical得Versal B)，在15小时，250°C和24小时500°C，氮气保护下制备 δ -氧化铝样品。

比较氧化材料是：硅-氧化铝，合成丝光沸石和发烟硅。硅-氧化铝(从Davison chemical公司得)含86.5%SiO₂，表面积为392m²/gm，使用时不需进一步处理。

丝光沸石是氢化沸石，从Toyo Soda得到。用Na-丝光沸石，并承受离子交换，蒸气处理和烧结来制备以得到Si/Al比为28。

每种样品在150°C干燥一整夜，然后导入如例1所述的半间隙反应器中。样品用干燥惰性气体清洗并冷却至0°C。异丁烷加入到反应器中使初始体积为100cc，在搅拌下加入BF₃，直至得到30psig的

平衡压力。

将异丁烷/t-2-丁烯混合物导入到反应器中。反应完全后，移出烷烃，并用气-液色谱分析，使用众所周知的Hutson 和Logan, "Estimate Alky Yieldard Quality" 烃类加工，1975年，9月，107-108页，从气液色谱数据计算RON。实验摘要和结果列于下表中：

表 2

	$\delta \text{Al}_2\text{O}_3$	硅-氧化铝	去铝丝光沸石	硅
催化剂 (g)	3.5	3.7	2.4	1.8
温度 (°C)	0	0	0	0
ic进料me (初)	180	180	180	375
i-c ₄ /c ₄ 比 (mal)	5.2	5.9	5.9	95.
速度 (WHSV)	2.6	2.0	3.3	2.8
反应时间 (分钟)	36	34	28	58
ic ₄ /c ₄ (末)	23.5	30.3	34.0	57
丁烯转化本	100	100	100	100
产品分析 (重量%)				
C ₅ -C ₇	3.1	5.2	11.3	13.0
C ₈ 取代	95.7	75.8	71.7	70.9
C ₉	1.2	19.0	17.0	16.1
TMP/C ₈ 总量 (%)	93.0	91.2	91.3	91.6
产量 (w/w)	2.08	1.55	0.99	1.43
RON	99.3	94.6	93.0	93.0*
辛烷 (R+M/2)	97.9	93.1	92.0	92.1*

* 平均

很明显，对 δ - 氧化铝催化剂， C_5 的得率较高，总的得率以及 RON 更好。

例3， 本例表明使用本发明的氧化铝催化剂添加水或甲醇不影响用异丁烷对丁烯-2 的烷基化的改善。

三个独立的半间隙式反应器被干燥，并用氮气清扫。将 2.5 克的 γ - 氧化铝 (LaRoche VGL) 的样品导入每个反应器中。氧化铝样品在 110°C 干燥一整夜，将 0.278 克的去离子水滴加到一个反应器中，0.988 克的甲醇加到另外反应器中。这些量被计算成 10% 催化剂加水平衡。另一反应器作比较反应器。加异丁烷 (246cc) 加至每个瓶中；搅料下加入 BF_3 ，直至压力达恒定 30 磅/时²。2/1: 异丁烷/2-丁烯的原料以 1.8cc/分钟的速率连续加入，反应连续 75 分钟，萃取出反应器液体中的样品，使用气-液色谱分析。在这种情况下，烯烃的转化率超过 99%，其它反应条件和反应结果摘要在下表中：

反应条件	氧化铝	氧化铝 w/ H_2O	氧化铝 w/ CH_3OH
反应温度 ($^\circ\text{C}$)	0	0	0
压力 (psig)	30.0	30	30
WHSV	5.653	5.526	5.526
1/0 (w/w)	10.3	10.63	10.63
产品			
$C_5 \sim C_7$	2.29%	2.8%	14.85%
C_8 (取代)	94.61%	89.81%	64.67%
C_{12}	2.52%	6.81%	13.58%
TMP/ C_8	98.74%	98.83%	96.18%

产率 (w/w)	2.19	2.14	1.87
RON	100.05	98.19	93.49
R+M/2	98.32	96.06	92.74

可以清楚看到，在制备气态烷烃的本操作工艺中，无论是水还是甲醇都有一些优点。产生的C₃总量小于本发明的氧化铝，不需要的C₂的量高于本发明氧化铝的2~4倍，产率较低，并且更重要的是，产生的辛烷值较低。

例4，本例说明对不同烯烃原料本发明催化剂的适用性(γ-氧化铝，LaRoche GL)，对于这系列试验，使用下列反应条件：

温度	0°C
总压力	30psig
WHSV	4

每次均采用半间隙反应器。

选择烯烃供给物料混合，以使需要和不需要的供给材料结合在一起，混合物是：

混合物	1-C ₄	1-C ₄	C ₃	60/40-顺/反2-C	混合物
1	25	25	20	30	
2	10	25	20	45	
3	25	10	20	45	
4	10	10	20	60	
5	25	25	05	45	
6	10	25	05	60	
7	25	10	05	60	
8	10	10	25	75	

使用气—液色谱分析制得的产品，它们的辛烷数分别计算，列于下面：

混合物	C_5-C_7	C_8	C_{12}^+	TMP/ C_8	RON	R+M/2
1	14.4	55.0	23.7	94.1	86.3	86.3
2	15.3	52.9	25.9	93.6	86.3	87.1
3	15.4	58.6	20.2	94.9	88.7	87.9
4	14.5	60.8	17.0	95.1	90.9	90.1
5	10.2	66.4	17.9	92.6	89.9	88.9
6	7.3	62.9	25.3	95.1	89.8	89.0
7	6.4	74.9	16.1	94.7	92.1	90.5
8	6.8	71.9	11.6	96.3	93.1	91.9

这些数据表明随异丁烷和丙烯供给浓度的增加，本发明的烷基化工艺生成较低量的烷 C_8 。如图1所示，如需要过多的辛烷烃，少量的 C_8 或 $1-C_8$ 不会影响烷烃质量，但一般这是不希望的。

例5，本例表明在给定的高空间速度和低烷烃/烯烃供给比条件下，异丁烷同丁烯反应以形成高辛烷产品中，转变氧化铝/ BF_3 催化剂的性能。

将 γ -氧化铝(VGL, LaRoche)样品於110°C时干燥一整夜，然后导入如例1所述的半间隙反应器中。用干燥惰性气体清洗催化剂并冷却至0°C，将异丁烷加到反应器中。在搅拌条件下，将异丁烷加到反应器中，并使系统暴露在 BF_3 下，直至获得平衡压力为30 psig。供给物包括旋顺-2-丁烯，并在纯转搅拌条件下于60分钟内泵入反应器内；在反应期间定期取样品，结果摘要列于下表中：

催化剂量 (g)		2.5
温度 (°C)		0
i-C ₄ 初始量 (ml)		300
烯烃		顺-2-丁烯
速度 (WHSV)		26.4
反应时间 (分钟)	30	60
当量外部 i-C ₄ /C ₄	5.4	2.6
丁烯转化率 (%)	100	100
产品分析 (重量%)		
C ₅ -C ₇	3.2	41.7
C ₈ 取代	91.1	81.9
C ₉ ⁺	5.7	13.4
TMP / (8 总量1%)	97.6	96.6
RON	99.0	96.8
辛烷, R+M/2	97.0	95.3

例6, 本例说明从精炼MTBE装置获得的供给物上, 催化系统的利用。将含少量丁二烯和异丁烯的供给料以400cc/小时, 80°C和350磅/时², 14sccmH₂导入常规的加氢异构化催化剂上(在AL₂O₃上0.3%pd)。H₂: 丁二烯的摩尔比为6: 1。处理后的供给料不含丁二烯, 含0.52%mol的异丁烯同近似量的异丁烷混合。混合物有下列组成:

成分	mol%
丙烯	0.02

丙烷	0.13
异丁烯	80.14
异丁烷	0.52
1-丁烯	0.75
二丁烯	—
n-丁烷	3.84
t-丁烯-2	8.23
c-丁烯-2	4.05
3-甲基-1-丁烯	0.01
异丙烷	1.73
1-丙烯	0.01
2-甲基-1-丁烯	0.03
n-丙烷	0.08
t-2-丙烯	0.18
c-2-丙烯	0.06
2-甲基-2-丁烯	0.23

混合物有异烷烃/烯烃比为6.10, 异丁烷/烯烃比为5.69。

混合物加入到一对连续的实验室反应器中, 每一个反应器含280cc的液体和5.04g催化剂。保持温度为 0°F , 反应器的WHSV是 4.3m^{-1} , LHSV是 1.07h^{-1} , 催化剂是 γ -氧化铝 (LaRoche VGL), 通过加入适当量到反应器, 并加入少量异丁烷, 反应器内压力为 BF_3 40磅/时², 并且在试验期间保持该压力。

试验总时间进行41小时。通过用200cc三甲基丙烷漂洗, 在空

气中于150°C，加热45分钟来再生催化剂4次，以挥发掉在催化剂上的一部分反应产物，并将催化剂在空气中加热到600°C，60分钟，以氧化剩余的烃材料。如果需要，少量的催化剂被加入至再生催化剂中，以回复催化剂再回到反应器中(0.41g @ cycle2, 0.97g @ cycle 3, 0.0g @ cycle, 0.47g @ cycle5)，得到大约7.6% C_{5-7} ，81.2% C_8 ，4.4% C_{9-11} ，和6.8% C_{12} (重量)的4.5开(3.2kg)的去 C_5 烷烃。使用上面所述的Hutson方法，计算辛烷是RON=96.6，MON=93.3， $(R+M)/2=94.95$ 。使用API方法对产品进行机械试验，并计算辛烷是：RON=98.7，MON=93.85。得到 $(R+M)/2=96.28$ 。对本发明而言，Hutson方法对RON辛烷值估计太低。

例7，本例说明制备一些 BF_3 /氧化铝基催化剂成分，按照本发明制备一个样品，和三个比较样品。然后每种样品均使用横型喂入料和异丁烷以及丁烯在烷基化反应中试验。

所有四种 γ -氧化铝样品(LaRoche-Versal GL)在一种Cahn平衡中用 BF_3 浸泡，使用Cahn平衡以准确地控制温度。在此温度下用 BF_3 同氧化铝接触，进一步的在处理期间测量重量损失。四种样品分别在25°C，150°C和250°C，350°C时用 BF_3 处理。在样品中 BF_3 的量是17.4%，17.3%，13.7%和13.6%(重量)。去除每一样品的催化剂成分并用“B-MAS-NMR”分析。这样分析结果显示在图中，图1A表示处理后的氧化铝；图1B、1C和1D分别表示在150°C、250°C、350°C时处理氧化铝的数据。在图1A中，在大约-21.27ppm，(相对于硼酸)处有一峰，表示四方晶硼含量。其它三种NMR曲线不能显示出这种峰。另一方面从数据中得知实际上是三棱形硼存在。

四种 γ -氧化铝样品(LaRoche-Versal GL)然后被放入有内部

容积为500cc的半间隙反应器中。反应器温度控制在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。对于初始催化处理，含有催化剂的反应器用惰性气体清扫并冷却至 0°C ，将约275cc的异丁烷加入至反应器中。在短暂的去气之后，分批加入 BF_3 。加入 BF_3 直至反应器中的压降无较大降落。适宜的 BF_3 饱和平衡压力大约为40psig。 BF_3 的液相浓度大约是1.5%。

将异丁烷/顺-2-丁烯的混合物充入反应器中，在反应完全后，移出烷烃并用气-液色谱分析。从气液色谱的数据，使用众所周知的Hutson和Logan "Estimate Alky Yield and Quality", Hydro Carbon Processing, September, 1975, P107-10g, 方法来计算RON' S。实验和结果摘要列于下表中。

原料和操作条件

样品	1	2	3	4
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BF}_3$	25°	150°	250°	350°
处理温度($^{\circ}\text{C}$)				
催化剂量(gm)	1.21	1.21	1.21	1.21
反应温度($^{\circ}\text{C}$)	0	0	0	0
反应压力(psig)	30	30	30	30
iC ₄ /烯烃(w/w)	5.98	5.93	5.93	5.93
i-C ₄ (cc)	68.6	6.86	68.6	68.6
原料	306.4	306.4	306.4	306.4
WHSV	14.869	15.559	15.718	17.307

产品摘要

样品	1	2	3	4
总烷烃	27.63%	19.97%	11.48%	5.62%
丁烯转化率	100.0%	86.15%	69.09%	67.03%
C ₅₋₇ 烃	1.51%	2.53%	2.55%	0.83%
C ₈ 烃	93.33%	87.58%	85.14%	70.56%
C ₉₋₁₁ 烃	0.49%	3.12%	6.45%	13.90%
C ₁₂₊ 烃	4.67%	6.77%	5.86%	14.72%
TMP/C ₈	97.54%	98.27%	96.70%	97.55%
产量 (w/w)	1.94	1.40	0.80	0.39
RON	99.26	98.09	97.57	92.23
MON	94.88	93.73	93.16	90.07
(R+M)/2	97.07	95.91	95.36	91.15
2, 2.4/2, 3.4	0.81	0.54	0.48	0.33

从上面数据清楚得知，在较低温度下用BF₃处理过的催化剂成分在许多方面(转化本，C₈产品，烷烃产量，RON，MON等等)优于其它材料。

本专业熟练技术人员依据本发明的内容可以作出许多变化，但均在本发明的权利要求的范围内。

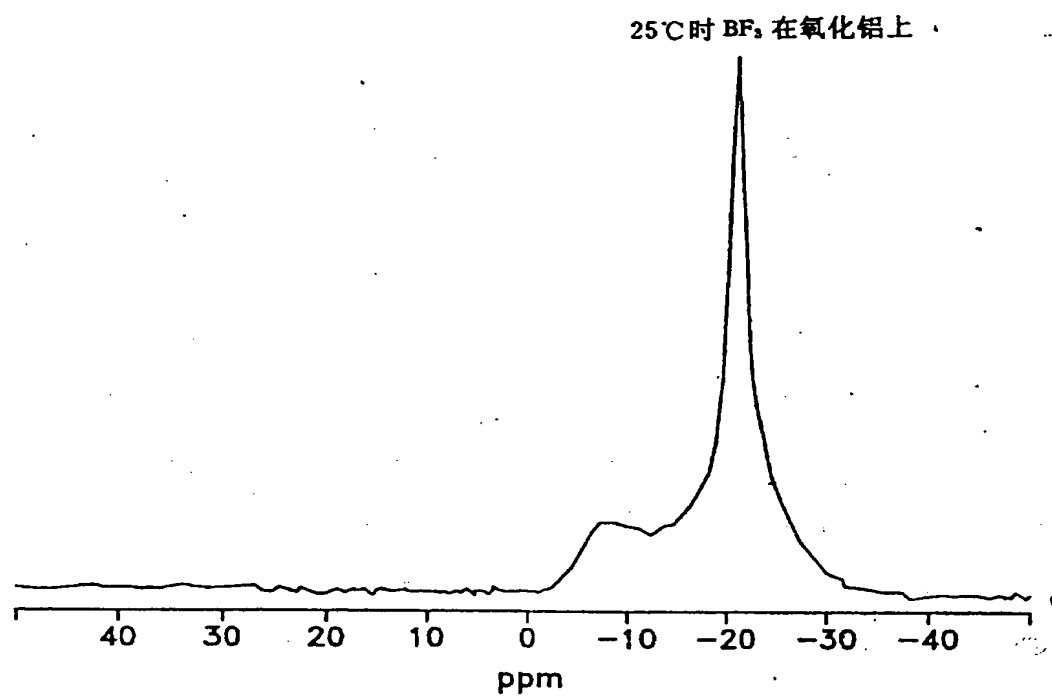


图 1A

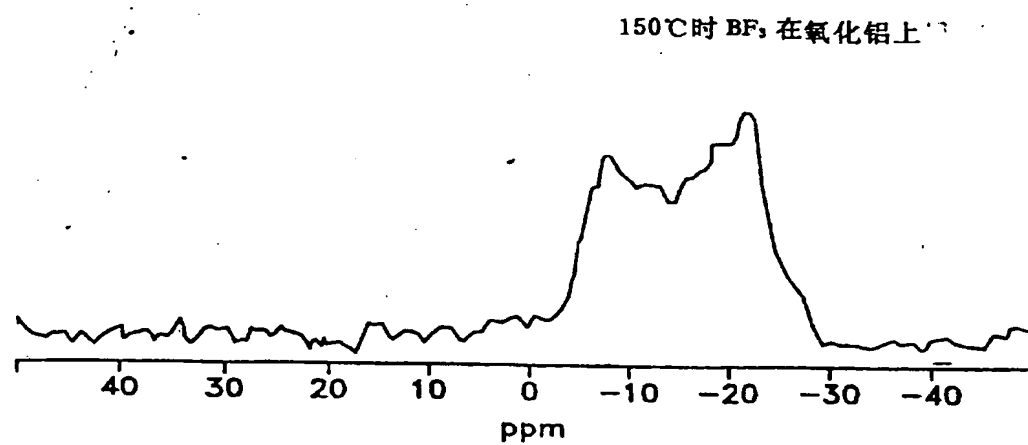


图 1B

250℃时 BF₃ 在氧化铝上

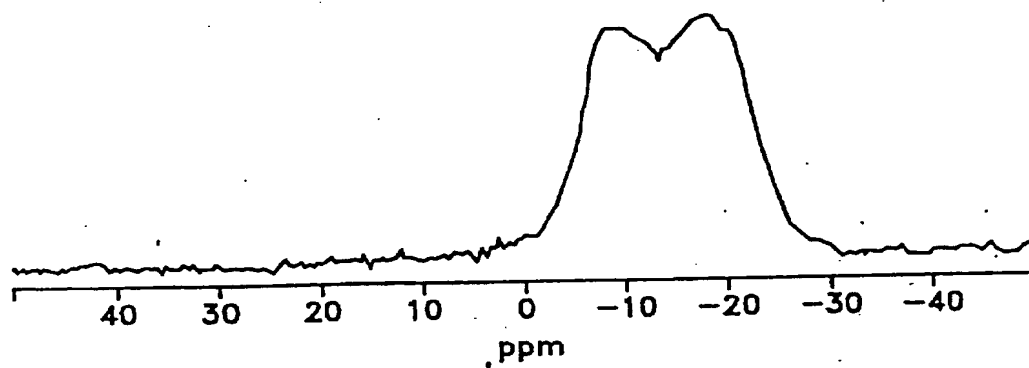


图 1C

350℃时 BF₃ 在氧化铝上

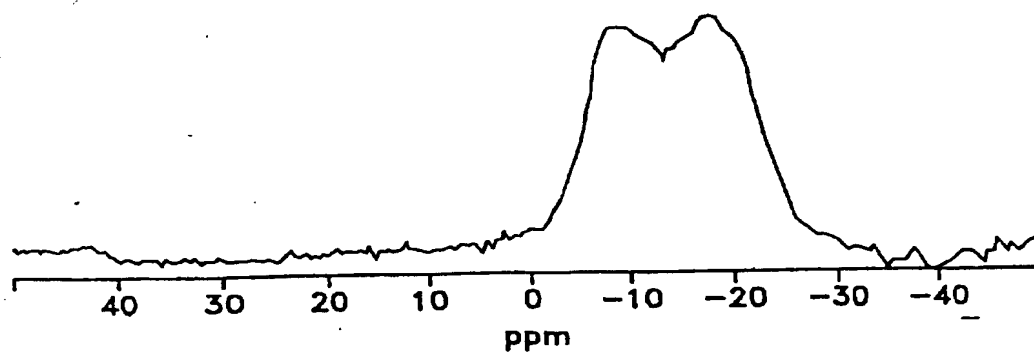


图 1D

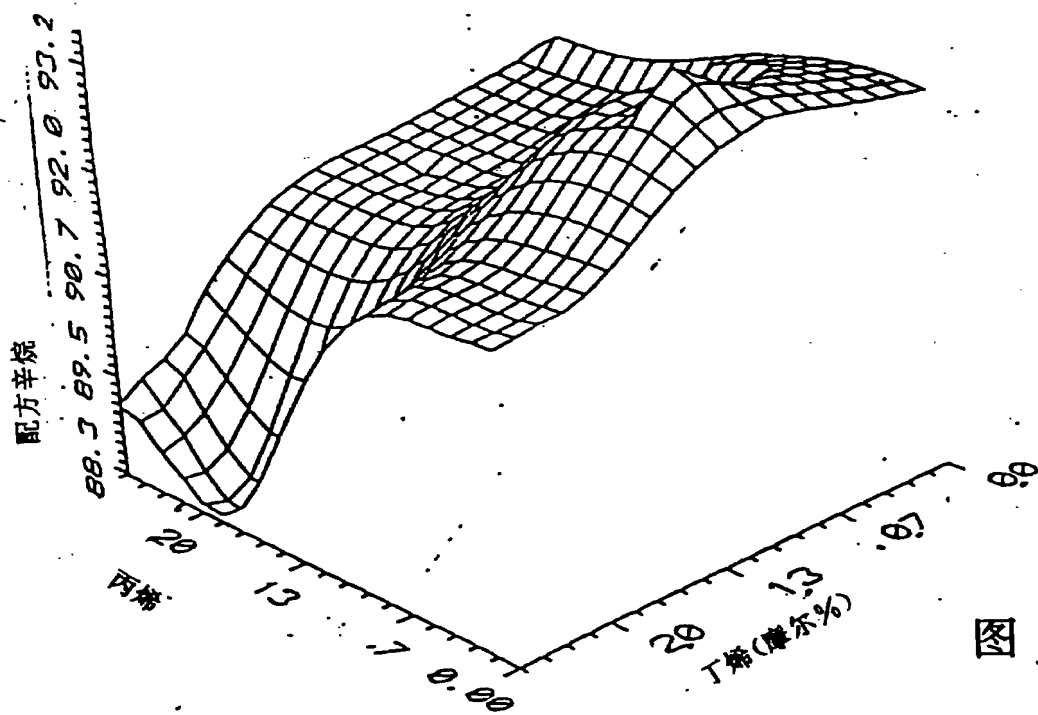


图 2

This invention is to: a) a catalyst system, b) a component of that system comprising certain transition aluminas promoted with a Lewis acid (preferably BF_3), and c) a catalytic process for the alkylation of isoparaffin with olefins. The catalyst component is produced by contacting the transition alumina with the Lewis acid at relatively low temperatures or at those temperatures at which certain characteristic peaks appear in the component's nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum. The catalyst system comprises that component and an additional amount of free Lewis acid. The process entails olefin/isoparaffin alkylation using the catalyst component and its allied catalyst system.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.